



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 196 17 512.7  
22 Anmeldetag: 2. 5. 96  
43 Offenlegungstag: 13. 11. 97

DE 196 17 512 A 1

71 Anmelder:  
Technische Universität Dresden, 01069 Dresden, DE

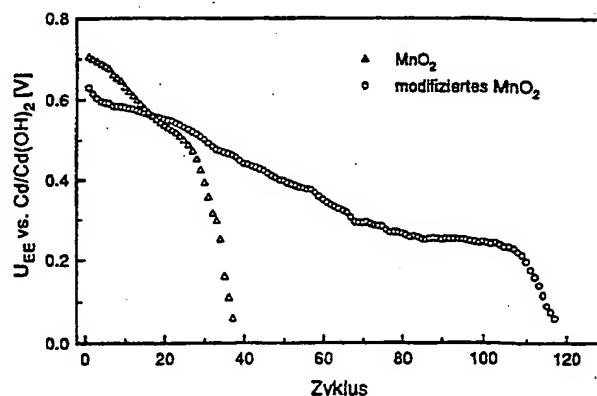
72 Erfinder:  
Kloß, Matthias, Dipl.-Chem., 01129 Dresden, DE;  
Rahner, Dietmar, Dr.rer.nat.habil., 01217 Dresden,  
DE; Plieth, Waldfried, Prof. Dr.rer.nat.habil., 01462  
Altfranken, DE

56 Entgegenhaltungen:  
US 54 24 145 A  
US 44 78 921  
US 44 65 747  
EP 07 47 980 A1  
JP 63-126165 (A) in Patents Abstracts of Japan E-667  
October 11, 1988 Vol.12/No.379;  
JP 63-4555 (A) in Patents Abstracts of Japan E-620  
Juni 11, 1988 Vol.12/No.204;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von modifiziertem Mangandioxid für wiederaufladbare alkalische Batterien sowie ein wiederaufladbares galvanisches Element

57 Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von modifiziertem, elektrochemisch aktivem Mangandioxid zum Einsatz als Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren alkalischen Batterien, sowie ein wiederaufladbares galvanisches Element. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Mangandioxid physikalisch mit Erdalkali-Titanaten vermischt wird, und die Mischung zu Elektrodenmaterial verarbeitet wird. Ein wiederaufladbares galvanisches Element wird beschrieben. Mit der erfindungsgemäßen Lösung läßt sich die Zyklisierfähigkeit von Mangandioxid-Elektroden um 150% steigern.



DE 196 17 512 A 1

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von modifiziertem, elektrochemisch aktivem Mangandioxid zum Einsatz als Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren alkalischen Batterien, sowie ein wiederaufladbares galvanisches Element.

Mangandioxid kommt seit langem als Kathodenmaterial in Primärzellen mit alkalischen Elektrolyten zum Einsatz. Aus batterietechnischen Gründen wird dabei vorwiegend Elektrolytbraunstein mit  $\gamma$ -Struktur, welcher eine sehr hohe elektrochemische Aktivität besitzt, verwendet. Der Entlademechanismus von Mangandioxiden wurde bisher sehr intensiv untersucht. Ein Überblick dazu ist dem Artikel von A. Kozawa in Batteries, Vol. 1, Manganese Dioxide, Hrsg. K. V. Kordesch, Chapter 3, Marcel Dekker 1974, zu entnehmen. Der Einsatz von Braunstein in alkalischen Zink-MnO<sub>2</sub>-Zellen unter kommerziellen Gesichtspunkten ist von R. F. Scarr und J. C. Hunter in Handbook of Batteries, Hrsg.: D. Linden, Chapter 10, McGraw-Hill 1995, dargestellt.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen wird seit einiger Zeit versucht, das System der Alkali-Mangan-Zelle in eine wiederaufladbare Batterie zu überführen. Dabei stellt die Mangandioxid-Elektrode eines der Hauptprobleme für eine ausreichende Entlade-/Lade-Zyklusstabilität dar. Bei der Entladung kommt es zur Protoneninsertion und damit zur gleichzeitigen Reduktion von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> zum strukturgleichen  $\alpha$ -MnOOH. Diese Reaktion verläuft in homogener Phase und ist mit einer Aufweitung der Braunsteinstruktur verbunden. Bei weiterer Entladung wird die Stabilitätsgrenze überschritten, und es werden Phasen mit anderer Kristallstruktur (Mn(OH)<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) gebildet (irreversibler Gitterzusammenbruch). Eine Wiederaufladbarkeit einer solchen tief entladenen Elektrode ist damit nicht mehr gegeben.

Diese Gitteränderungen in der Mangandioxid-Struktur, die ab einem Einlagerungsgrad von 0,8 Protonen pro Mangan, d. h. ab MnO<sub>1,6</sub> beginnen, gilt es zu vermeiden, um eine ausreichend zyklusstabile MnO<sub>2</sub>-Elektrode zu realisieren. Bei kommerziellen wiederaufladbaren MnO<sub>2</sub>-Zn-Zellen wird dieser Tatsache dadurch Rechnung getragen, daß die Entladung entweder durch eine Entladeschlußspannung von 0,9 V oder durch die zyklierbare Zinkmenge begrenzt wird [K. Kordesch, K. Tomantschger und J. Daniel-Ivad in Handbook of Batteries, Hrsg.: D. Linden, Chapter 34, McGraw-Hill 1995].

Es gibt vielfältige Bestrebungen, durch gezielte Modifikation des Braunsteins die unerwünschten Gitteränderungen zu vermeiden bzw. zu minimieren, um eine MnO<sub>2</sub>-Elektrode zu erhalten, die bei einer effektiven Entladetiefe ausreichend zyklusstabil ist. Weiterhin ist es nötig, die Elektrodenstruktur, bestehend aus Mangandioxid-Pulver als Aktivmaterial, Graphit oder Ruß als Leitfähigkeitszusatz, einem Bindemittel und anderen verschiedenen Additiven weitgehend zu optimieren.

Auf diesen Gebieten sind bisher viele verschiedene Entwicklungsaktivitäten zu beobachten.

In der DE 33 37 568 A1 wird die Herstellung von  $\gamma$ -Mangandioxid durch Gleichstromelektrolyse aus Mangan(II)-salzlösungen beschrieben, denen Titanionen zugesetzt wurden. Mit dem so erzeugten MnO<sub>2</sub> konnte die Anzahl der Entlade-/Ladezyklen bei 33% Entladetiefe in alkalischen, wäßrigen Elektrolyten mit über 100 Zyklen gegenüber dem Vergleichsbraunstein (International Common Sample (ICS) No. 2) mit 42 Zyklen mehr als verdoppelt werden. In der Druckschrift

wird darauf hingewiesen, daß durch einfaches Zumischen von Titandioxid-Pulver zum Braunstein keine Verbesserung der Zyklierfähigkeit erreicht werden kann.

In der EP 0 146 201 A1 wird der Zusatz von Bismut- und Bleitionen zum Braunstein als Aktivator beschrieben. Unter Schutz gestellt wird das intensive mechanische Zumischen von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bzw. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) und PbO zu ICS-Braunsteinen und zu Na-Birnesit (NaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Bei einer Entladetiefe von 50% (bezogen auf einen 2e<sup>-</sup>-Austausch) ist das erhaltene Material gut zyklierfähig. Allerdings erscheint die praktische Anwendbarkeit aufgrund des sehr hohen Graphitüberschusses in Frage gestellt. In EP 0 136 172 A2 und EP 0 136 173 A2 wird die Verwendung der vorher beschriebenen modifizierten Mangandioxide in MnO<sub>2</sub>-Zn-Zellen beschrieben.

Durch die WO 92/14273 wird ein Verfahren zur Herstellung von in wäßriger Lösung wiederaufladbarem Braunstein beschrieben, bei dem herkömmlicher  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Braunstein mit einer wäßrigen Lösung von Bismut-, Blei- oder Kupferionen getränkt oder gemischt wird.

Aus der WO 93/12551 sind Bariumadditive, speziell Bariumoxid, Bariumhydroxid und Bariumsulfat, als Zusatz zur Kathodenmasse für alkalische Zink-Mangandioxid-Zellen bekannt. Durch die Zugabe dieser Bariumverbindungen werden gegenüber Standardzellen höhere kumulative Kapazitäten erreicht. Die Wirkungsweise wird dahingehend beschrieben, daß die in der Nähe von aktivem Kathodenmaterial befindlichen Bariumionen, den Zinkionen den Zugang zum Mangandioxid erschweren und damit die Bildung von elektrochemisch völlig inaktivem Hetaerolith (ZnO · Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) verhindern bzw. verlangsamen. Weiterhin wird ein positiver Einfluß auf die Porosität der Braunelektrode diskutiert. Diese Bariumadditive werden auch in der US 5 424 145 beschrieben. Aus dieser Druckschrift ist auch der Zusatz von Oxiden, Spinellen und Perowskiten, speziell Nickel-, Kobalt-, Aluminium-, Zink-, Eisen-, Mangan-, Chrom-, Vanadium-, Titan- und Silberverbindungen, bekannt. Diese sollen als Additiv an der positiven Elektrode die Sauerstoffentwicklung katalysieren. Damit soll das Mangandioxid vor der Überladung geschützt und eine Aufoxidation zu höherwertigen Manganverbindungen (Manganaten) verhindert werden.

Durch die US 5 342 712 wird der Zusatz von Titandioxid (Anatas-Struktur) zur Aktivmasse der Mangandioxidkathode beschrieben. Die Druckschrift bezieht sich ausschließlich auf den Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Kathodenmischungen in Primärbatterien. Durch einen Zusatz von 0,1 bis 5 Masse-% Anatas-TiO<sub>2</sub> bezogen auf die gesamte Kathodenmasse verlängert sich die Entladezeit einer Zelle um 5 bis 15%.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein verfügbares Mangandioxid-Material auf physikalisch einfachem Wege so zu modifizieren, daß es in Form einer gepreßten Kathode oder als eine unter Verwendung eines Bindemittels hergestellten Elektrode bei einem zyklischen Entlade-/Lade-Test bessere Reversibilitätseigenschaften als das nicht modifizierte Material aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit den Verfahrensmerkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen 2 bis 4 hervor. Die Aufgabe wird weiterhin durch die Merkmale der Ansprüche 5 und 6 gelöst.

Es wurde gefunden, daß durch eine Mischung aus Erdalkali-Titanaten in reiner oder dotierter Form (z. B. BaTiO<sub>3</sub>-Pulver) und Mangandioxid-Pulver und daraus

hergestellten Elektroden, die Zyklisierfähigkeit der modifizierten Mangandioxid-Elektrode um 150% gesteigert werden kann.

Dieser Befund steht zunächst im Gegensatz zu der in WO 93/12551 beschriebenen Wirkungsweise von Bariumverbindungen, die in Gegenwart von Zinkionen die Bildung von elektrochemisch inaktivem Hetaerolith ( $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) verhindern sollen. Die im Ausführungsbeispiel 2 (Fig. 3) beschriebene Elektrodenkombination enthält kein Zink, so daß eine Hetaerolith-Bildung in diesem Fall ausgeschlossen ist.

Aus DE 33 37 568 A1 geht weiterhin hervor, daß ein mechanisch mit  $\text{TiO}_2$ -Pulver modifiziertes Mangandioxid keinen positiven Effekt bezüglich einer erhöhten Zyklisierfähigkeit aufweist.

Es wurde somit überraschend gefunden, daß bei Zusatz eines Gitterkomplexes (bestehend aus den Anteilen Erdalkali-Ionen und Titan-Sauerstoff-Ionen) eine deutliche Steigerung der Zyklisierfähigkeit von Mangandioxid erreicht werden kann.

Die beiden Pulver wurden in einer Kugelmühle 8 Stunden homogenisiert. Das entstandene Produkt wurde als Elektrode konfektioniert in Testzellen mit alkalischen Elektrolyten und einer geeigneten Gegenelektrode einer Zyklisierung unterworfen.

Das verwendete Mangandioxid, das auch als Vergleichssubstanz diente, war Elektrolytbraunstein EMD-TRF (Mitsui Co.) mit einer theoretischen Kapazität von 308 mAh/g bezüglich dem 1-Elektronen-Austausch. Zur Elektrodenherstellung wurde zu den Aktivmaterialien jeweils ein Leitfähigkeitszusatz und ein Bindemittel zugesetzt. Als alkalischer Elektrolyt diente eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxid. Die Zellen wurden an einem Zyklisiermeßplatz mit rechnergesteuerter Meßwerterfassung getestet.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß die Steigerung der Zyklisierfähigkeit eines kommerziell verfügbaren Mangandioxides durch einfaches Zumischen eines weiteren pulverförmigen Stoffes zum pulverförmigen Mangandioxid erreicht wird. Der übliche Elektrodenherstellungsprozeß wird nicht negativ beeinträchtigt.

Die Erfindung wird nachfolgend an 2 Ausführungsbeispielen noch näher erläutert. Die Zeichnungen zeigen:

Fig. 1) das Entladeverhalten einer Modellzelle gemäß Beispiel 1 mit erfindungsgemäß modifiziertem Mangandioxid in der Aktivmasse,

Fig. 2) das Entladeverhalten einer Vergleichszelle mit nicht modifiziertem Mangandioxid,

Fig. 3) das Entladeverhalten einer Knopfzelle gemäß Beispiel 2 mit einer positiven Elektrode, die erfindungsgemäß modifiziertes Mangandioxid enthält,

Fig. 4) das Entladeverhalten einer Vergleichszelle mit nicht modifiziertem Mangandioxid,

Fig. 5) die Entladeschlußspannungen aus den Fig. 3 und 4 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

#### Beispiel 1

In der Kugelmühle wurden 9,5 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 0,5 g  $\text{BaTiO}_3$  über 8 Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene physikalisch modifizierte Braunstein wurde in einem Zyklisierungsversuch getestet. Die dazu hergestellte Elektrodenmasse bestand aus 47,5% modifiziertem  $\text{MnO}_2$ , 42,5% Lonza Graphit KS75, 5% Shawinigan Black und 5% Polytetrafluorethylen (PTFE). Die ersten drei Komponenten wurden im

Mörser homogenisiert und das PTFE-Bindemittel als ca. 63%-ige wäßrige Suspension zugesetzt. Die feuchte Mischung wurde so auf ein Nickelnetz von 1  $\text{cm}^2$  Fläche aufpastiert, daß eine etwa 0,5 mm dicke Elektrode erhalten wurde. Der Gesamtgehalt der positiven Aktivmasse an Bariumtitanat betrug bei diesem Beispiel ca. 2,4 Masse-%. Der Zyklentest erfolgte in einer Modellzelle mit Platin-Gegenelektrode und  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$  (9 mol/l) -Bezugselektrode. Als Elektrolyt wurde eine wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung (9 mol/l) verwendet.

Die spezifische Entladestromdichte betrug 30 mA/g  $\text{MnO}_2$  und die Entladetiefe 48% bezogen auf die  $1e^-$ -Kapazität. Die Ladung der  $\text{MnO}_2$ -Elektrode erfolgte bei gleicher spezifischer Stromdichte bis zu einem Elektrodenpotential von 450 mV vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$  (9M KOH). Die Fig. 1) zeigt das Entladeverhalten einer solchen Modellzelle mit erfindungsgemäß modifiziertem Mangandioxid in der Aktivmasse. In der Fig. 2) ist das Entladeverhalten einer identisch aufgebauten Zelle, für die jedoch nicht modifiziertes  $\text{MnO}_2$  verwendet wurde (Vergleichszelle), dargestellt. Die Zahlen an den zeitlich versetzt dargestellten Entladekurven bezeichnen den jeweiligen Zyklus. Die Ladekurven wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Mit erfindungsgemäß modifiziertem Mangandioxid werden bis zum Erreichen des Entladeschlußpotentials von -400 mV vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$  (9 mol/l) 25 Zyklen erzielt, mit nicht modifiziertem  $\text{MnO}_2$  wird das Entladeschlußpotential bereits im 10. Zyklus erreicht. Das entspricht einer Steigerung der Zyklisierfähigkeit der Mangandioxid-Elektrode um 150%.

#### Beispiel 2

In einer Kugelmühle wurden 7,5 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 2,5 g  $\text{BaTiO}_3$  über 8 Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene physikalisch modifizierte Braunstein wurde in einem Zyklisierungsversuch getestet. Die dazu hergestellte Depolarisatormischung bestand aus 40 mg modifiziertem Mangandioxid, 150 mg Lonza Graphit KS75 und 10 mg PTFE-Pulver. Diese Mischung wurde im Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen unter einem Preßdruck von 30 kN/cm<sup>2</sup> zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1,2 mm Dicke verpreßt. Der Gesamtgehalt der positiven Elektrode an Bariumtitanat betrug bei diesem Beispiel 5 Masse-%. Eine solche positive Elektrode wurde zusammen mit einer Cadmium-Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienten je eine Lage Polypropylenvlies FS 2123WI (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wurde ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt diente KOH (9 mol/l).

Die spezifische Entladestromdichte betrug 100 mA/g  $\text{MnO}_2$  und die Entladetiefe 50% bezogen auf die  $1e^-$ -Kapazität (154 mAh/g  $\text{MnO}_2$ ). Die Ladung der Zelle erfolgte unter einem speziellen IU-Laderegime bestehend aus einer Konstantstromladephase mit einer spezifischen Ladestromdichte von 50 mA/g  $\text{MnO}_2$  bis zu einer Zellspannung von 1,4 V und einer sich daran anschließenden 10stündigen Konstantspannungsladephase bei  $U_{\text{const}} = 1,4$  V. Fig. 3) zeigt das Entladeverhalten einer solchen Knopfzelle mit einer positiven Elektrode, die erfindungsgemäß modifiziertes Mangandioxid enthält. In Fig. 4) ist das Entladeverhalten einer identisch aufgebauten Zelle, die jedoch den nicht modifizierten Vergleichsbraunstein enthält (Vergleichszelle), darge-

stellt. Die Zahlen an den zeitlich versetzt dargestellten Entladekurven bezeichnen den jeweiligen Zyklus. Die Ladekurven sind nicht dargestellt.

In Fig. 5) sind die Entladeschlußspannungen aus den Fig. 3 und 4 noch einmal in Abhängigkeit von der Zyklenzahl dargestellt. Mit erfindungsgemäß modifiziertem Mangandioxid werden bis zum Erreichen der Entladeschlußspannung von 0.1 V mehr als 115 Zyklen erzielt. Mit dem nicht modifizierten Vergleichsbraunstein wird die Entladeschlußspannung bereits nach 39 Zyklen unterschritten. Das entspricht einer Steigerung der Zyklisierfähigkeit der Mangandioxid-Elektrode um mehr als 150%.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Produkts ist damit deutlich ersichtlich.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifiziertem Mangandioxid für wiederaufladbare alkalische Batterien zum Einsatz als Elektrodenmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Mangandioxid mit Erdalkali-Titanaten der allgemeinen Formel  $MeTiO_3$  physikalisch vermischt und die Mischung anschließend unter Einsatz an sich bekannter Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmaterial weiterverarbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ ) verwendet wird, und das Mangandioxid und das Bariumtitanat vermahlen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 Teile Mangandioxid 2 bis 35 Teile Bariumtitanat-Pulver zugemischt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangandioxid Kristallwasser enthält.
5. Wiederaufladbares galvanisches Element, bestehend aus einer negativen Elektrode, vorzugsweise Zink, Cadmium, Metallhydrid, einer positiven Elektrode aus Mangandioxid und einem wäßrigen alkalischen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode aus Mangandioxid und Erdalkali-Titanaten besteht, wobei zu 100 Teilen Mangandioxid bis zu 35 Teile Erdalkali-Titanate zugemischt sind.
6. Wiederaufladbares galvanisches Element nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode zusätzliche Leitfähigkeitszusätze sowie organische oder anorganische Bindemittel enthält.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

55

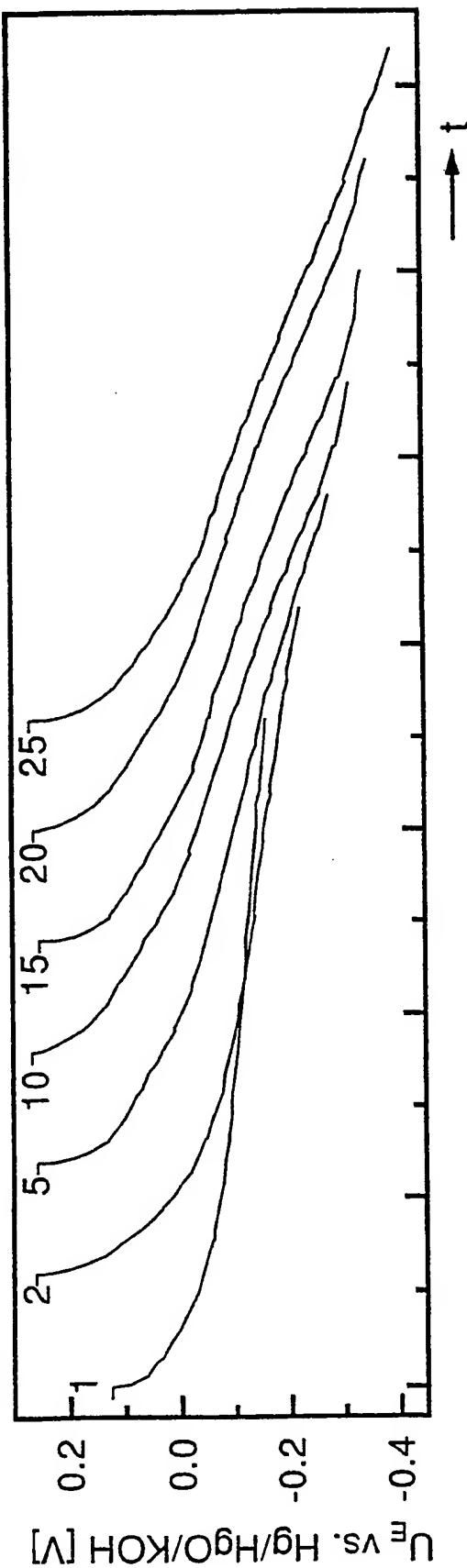
60

65

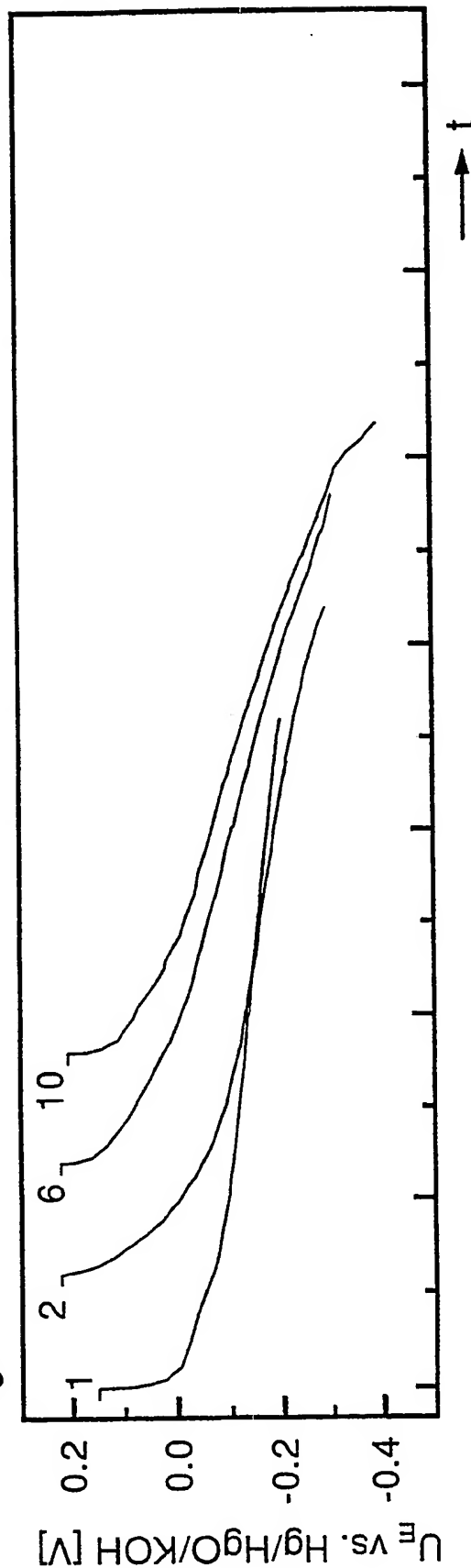
- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

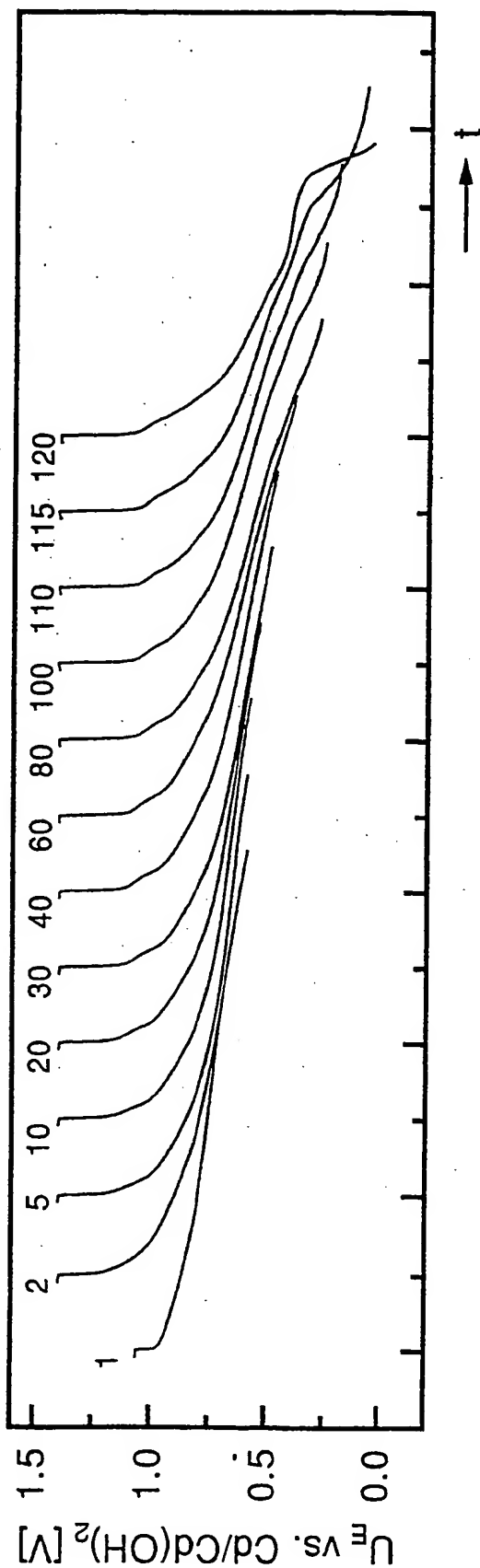
Figur 1



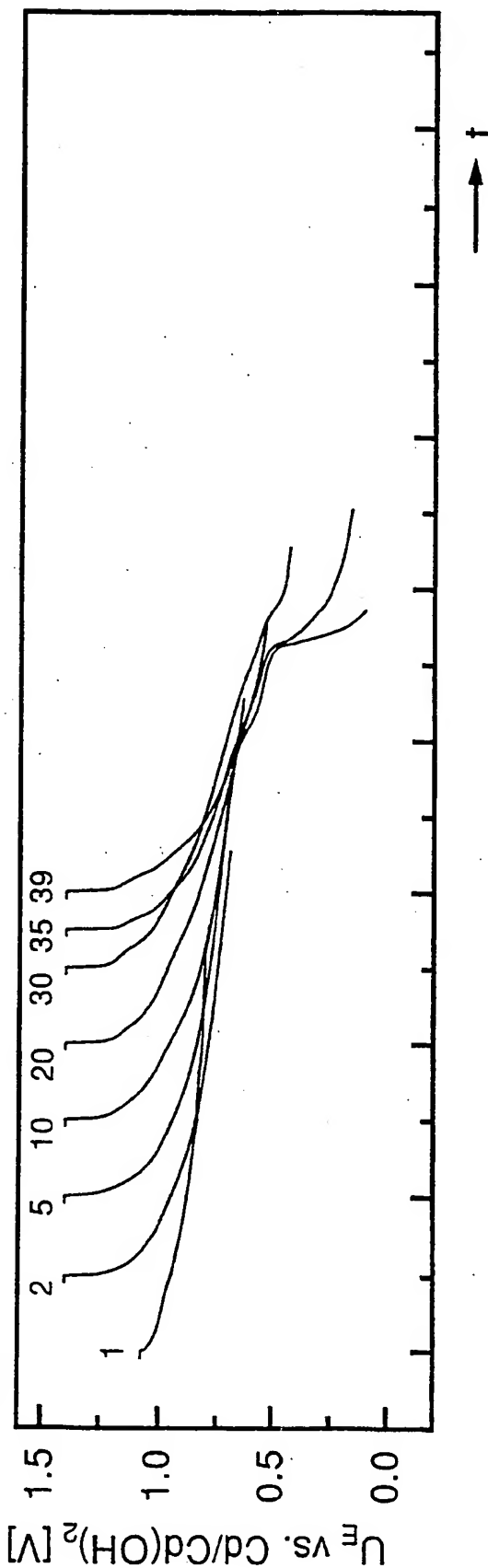
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

